

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>D01F 2/00, C08J 5/18, D01D 5/24 //</b> <b>C08L 1:02</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/20301</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Juli 1996 (04.07.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01864  (22) Internationales Anmeldedatum: 22. December 1995 (22.12.95)  (30) Prioritätsdaten: P 44 46 491.6 23. December 1994 (23.12.94) DE 195 04 449.5 10. Februar 1995 (10.02.95) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE). AKZO NO- BEL FASER AG [DE/DE]; Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEIGEL, Peter [DE/DE]; Seelenbinderstrasse 3b, D-14532 Kleinmachnow (DE). FINK, Hans-Peter [DE/DE]; Kiefernweg 7, D-14513 Teltow (DE). PURZ, Hans, Joachim [DE/DE]; Marienfelder Anger 30, D-14513 Teltow (DE). FRIGGE, Konrad [DE/DE]; Liefelds Grund 12, D-14478 Potsdam (DE). WACHSMANN, Ulrich [DE/DE]; Kleinwallstädter Strasse 19, D-63820 Elsenfeld (DE). NYWLT, Martin [DE/DE]; Nibelungenstrasse 29, D-63785 Obernburg (DE).		(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG, BUTENSCHÖN, BERGMANN, NÖTH, REITZLE, GRAMBOW, KRAUS; Mozartstrasse 17, D-80336 München (DE).  (81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: CELLULOSIC MOLDING PROCESS AND CELLULOSIC MOLDINGS  (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSISCHEN FORMKÖRPERN SOWIE CELLULOSISCHE FORMKÖRPER  (57) Abstract  The invention pertains to a process for manufacturing cellulosic moldings wherein a solution containing cellulose dissolved in amine oxides is molded in a die and the molded solution is fed through an air zone into a regenerating medium. The molded solution is passed successively through at least two regenerating media, which are selected so that a slower coagulation takes place at least in the first regenerating medium than in the final regenerating medium.  (57) Zusammenfassung  Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, in dem eine Lösung enthaltend in Aminoxiden gelöste Cellulose in einer Düse geformt wird und die geformte Lösung nach einer Luftstrecke in ein Fällmedium geführt wird. Die geformte Lösung wird nacheinander durch mindestens zwei Fällmedien geführt, wobei diese so ausgewählt werden, daß zumindest im ersten Fällmedium eine langsamere Koagulation der Cellulose gegenüber dem letzten Fällmedium erfolgt.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Verfahren zur Herstellung von cellulosischen  
Formkörpern sowie cellulosische Formkörper**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, in dem eine Lösung enthaltend in Aminoxiden gelöste Cellulose in einer  
10 Düse geformt wird und die geformte Lösung nach einer Luftstrecke in ein Fällmedium geführt wird. Die Erfindung betrifft weiterhin einen cellulosischen Formkörper, hergestellt durch Formen einer Lösung enthaltend in Aminoxiden gelöste Cellulose.

15

Unter cellulosischen Formkörpern sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Fasern zu verstehen, wie Fasern endlicher Länge, beispielsweise Stapelfasern, aber auch Endlosfilamente, die in der Regel zu Garnen zusammengefaßt sind. Unter cellulosischen Formkörpern sind aber auch Filme und Membranen  
20

zu verstehen, wobei letztere in Form von Flachmembranen und Hohlfasermembranen zum Stoff- und/oder Wärmeaustausch, beispielsweise in der Dialyse oder der Oxygenation, eingesetzt werden.

5

Wegen hoher Investitionskosten und insbesondere wegen der hohen Umweltbelastung besteht ein erhebliches Interesse daran, Alternativen zum Viskoseverfahren, nach dem gegenwärtig der überwiegende Teil der Cellulose-  
10 loseregeneratfasern hergestellt wird, zu finden. Zu den aussichtsreichsten Verfahren gehört das Verspinnen von Lösungen der Cellulose in Aminoxiden, vorzugsweise in N-Methyl-Morpholin-N-Oxid (NMMNO), nicht zuletzt deshalb, weil damit der umständliche Weg über  
15 eine Derivatisierung der Cellulose vermieden wird. Es ist bekannt, daß Cellulose in einem NMMNO-Wasser-System löslich ist und durch Spinnen in eine meist wäßrige NMMNO-Lösung zu textilen Fasern verarbeitet werden kann (DE 28 30 685, DD 142 898, EP 0 490 870).

20

Für die nach dem NMMNO-Verfahren erzeugten Fasern sind im Vergleich zu Viskosefasern hohe Festigkeiten und Moduli kennzeichnend. So liegen die Reißfestigkeiten im allgemeinen in einem ungefähren Bereich von  
25 ca. 20 bis 50 cN/tex und die Anfangsmoduli in einem Bereich über ca. 1.500 cN/tex. Das bedeutet, daß die Festigkeiten erfreulich hoch, aber oft höher als erforderlich und die Moduli deutlich zu hoch für einige Anwendungen im Bereich textiler Fasern mit guten textilen Gebrauchseigenschaften liegen, in dem z.B. die  
30 üblichen, für den textilen Gebrauch in der Bekleidung bewährten Viskosefasern mit Anfangsmoduli deutlich unter 1.500 cN/tex eingesetzt werden.

Obwohl das NMMNO-Verfahren bereits großtechnisch angewandt wird, und die damit erzeugten Fasern sich für einige textile Anwendungen als erfolgreich erwiesen haben, zeigen letztere eine Reihe von Unterschieden gegenüber den nach dem Viskoseverfahren hergestellten Fasern und sind daher im textilen Bereich nicht in üblicher Weise einsetzbar. Sie zeigen u.a. Sprödigkeit und Fibrillierneigung im nassen Zustand. Auch können die erreichten Werte für die Bruchdehnung nicht befriedigen. Als nachteilig erweist sich auch, daß die Variationsbreite der textilphysikalischen Kennwerte bei Änderung der Herstellungsbedingungen gering ist.

Eine Möglichkeit der Beeinflussung von Festigkeit und Modul der Fasern zeigten Chanzy u.a. (Polymer 31 (1990), 400 - 405) durch Hinzufügen von anorganischen Salzen, wie z.B. Ammoniumchlorid oder Calciumchlorid zur NMMNO-Spinnlösung der Cellulose auf. Damit wird aber eine deutliche Erhöhung von Festigkeit und Modul erreicht. Die Fasern neigen deshalb noch stärker zur Sprödigkeit und Fibrillierung. Derartige Fasern, die das typische Verhalten hochfester, hochmoduliger Fasern zeigen, sind zwar für viele technische Zwecke, insbesondere in Form von Verbunden in fester Matrix, hervorragend geeignet, im textilen Bereich jedoch nicht in üblicher Breite einsetzbar.

Eine Möglichkeit, den Modul in begrenztem Maße herabzusetzen und damit die Sprödigkeit der Fasern zu verringern, besteht darin, anstelle des meist eingesetzten Fällbades aus einer wäßrigen NMMNO-Lösung eine Lösung von NMMNO in Isopropanol bzw. Amylalkohol zu verwenden (SU 1 224 362) oder sowohl der Spinnlösung als auch dem Fällbad bestimmte hydrophile Addi-

5 tive hinzuzusetzen. Die dabei eintretende geringfügige Herabsetzung der Festigkeit kann toleriert werden, da die Fasern noch immer Festigkeiten aufweisen, die denen von Viskosefasern entsprechen. Insgesamt gesehen, lassen diese Verfahren jedoch immer noch Wünsche offen, sowohl hinsichtlich der Splitt-  
10 rigkeit der Fasern als auch hinsichtlich der Möglichkeit, die textilphysikalischen Kennwerte der Fasern durch Änderung der Herstellungsbedingungen zu steuern.

15 Die besonderen Eigenschaften der nach dem Aminoxidprozeß hergestellten Fasern sind durch strukturelle Besonderheiten gekennzeichnet, wobei eine gegenüber textilen Viskosefasern kompaktere Fällungsstruktur mit erhöhter Kristallinität und Kettenorientierung sowie veränderter Kristallitform festzustellen ist (J. Schurz u.a., Lenzinger Berichte 9/94, S. 37, H.-  
20 P. Fink u.a., Proceedings of the Akzo-Nobel Viscose Chemistry Seminar "Challenges in Cellulosic Man-made Fibres", Stockholm 1994). Die oben genannten Möglichkeiten der Veränderung von Modul und Sprödigkeit lassen sich dabei auf entsprechend veränderte Faserstrukturen zurückführen (M. Dubé, R.H. Blackwell,  
25 TAPPI Proceedings 1983 "International Dissolving and Specialty Pulps", S. 111, P. Weigel u.a., Lenzinger Berichte 9/94, S. 31). Zu berücksichtigen ist dabei weiterhin, daß die im Herstellungsprozeß eingestellte Hohlraumstruktur des Fadens dessen Färbeverhalten  
30 mitbestimmt.

Zusammenfassend ist somit festzustellen, daß es nach wie vor ein zentrales Problem ist, flexible Cellulosefasern mit geringer Sprödigkeit und Splitt-  
35 rigkeit herzustellen und den Spinnprozeß so zu beeinflussen,

daß damit Fasern, die den gesamten Einsatzbereich textiler Viskosefasern abdecken, hergestellt werden können.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, die Eigenschaften der Formkörper gezielt zu verbessern. Eine weitere Aufgabe besteht darin, neue  
10 cellulosische Formkörper vorzuschlagen, insbesondere sollen cellulosische Fasern zur Verfügung gestellt werden, die eine geringe Sprödigkeit und Splittrigkeit, d.h. eine reduzierte Fibrillierungsneigung gegenüber den bekannten Fasern aufweisen.

15 Die Aufgabe wird in bezug auf das Verfahren durch die Merkmale des Anspruchs 1 und in bezug auf den cellulosischen Formkörper durch die Merkmale des Anspruchs 11 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte  
20 Weiterbildungen auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper (Anspruch 1) zeichnet sich dadurch aus, daß eine Lösung enthaltend in Aminoxiden  
25 gelöste Cellulose in einer Düse geformt wird und die geformte Lösung nach einer Luftstrecke nacheinander durch mindestens zwei Fällmedien geführt wird. Wesentlich ist dabei, daß die Fällmedien so ausgewählt werden, daß zumindest im ersten Fällmedium eine langsamere Koagulation der Cellulose gegenüber dem letzten Fällmedium erfolgt. Dadurch ist es nun überraschenderweise möglich, daß cellulosische Formkörper  
30 hergestellt werden können, die - auf ihren Querschnitt bezogen - einen inneren Bereich mit höherer Festigkeit und höherem Anfangsmodul aufweisen als ein  
35

den inneren Bereich umgebender äußerer Bereich. Der innere Bereich zeichnet sich durch eine hohe übermolekulare Ordnung in Form von kleinen, feindispersen Poren aus, während der äußere Bereich eine geringe übermolekulare Ordnung mit gegenüber dem inneren Bereich größeren heterogenen Hohlräumen aufweist. Bei cellulosischen Fasern wird damit eine Kern-Mantel-Struktur erreicht, wobei das Innere der Faser (Kern) aus gut geordneten hochfesten und hochmoduligen Bereichen besteht, während die äußere Hülle der Faser (Mantel) aus wenig geordneten flexiblen Anteilen mit relativ geringer Festigkeit und geringem Modul besteht. Dadurch steht nun eine Faser zur Verfügung, deren hochfester Kern die gewünschten Grundeigenschaften gewährleistet, während der flexible Mantel das Aufsplittern der Fasern verhindert und für gute Flexibilität und geringe Bruchneigung sorgt. Entscheidend bei dem vorgeschlagenen Verfahren zum Herstellen cellulosischer Formkörper ist, daß die Lösung nach Austritt aus der Düse nacheinander durch mehrere, vorzugsweise durch zwei, Fällmedien, die die Löslichkeit der Cellulose in Aminoxid in unterschiedlicher Weise herabsetzen, geführt wird. Dabei ist die Verweildauer im ersten Fällmedium so kurz, daß nur eine äußere Schicht des in Entstehung begriffenen Formkörpers koaguliert, während das Innere erst im zweiten bzw. in den folgenden Fällmedien koaguliert. Das unterschiedliche Einwirken der Fällmedien auf das Löseverhalten des NMMNO gegenüber Cellulose bewirkt, daß über den Querschnitt unterschiedliche Cellulosestrukturen mit unterschiedlichen mechanischen Kennwerten entstehen. Dies führt bei Fasern erfindungsgemäß zu solchen mit reduzierter Fibrillierneigung. Erfindungsgemäß erhält man Fasern mit festem Kern und flexibler Hülle, wenn das erste Fällmedium ein we-



sentlich langsames Koagulieren der in NMMNO gelösten Cellulose bewirkt als die nachfolgenden Fällmedien.

5       Bevorzugt wird beim erfindungsgemäßen Verfahren dabei so vorgegangen, daß eine Lösung, enthaltend in Aminoxid gelöste Cellulose in an und für sich bekannten Konzentrationen, eingesetzt wird. Im allgemeinen wird  
10       hierbei mit einer 5 bis 20%igen Aminoxidlösung gearbeitet. Bevorzugt wird eine 7,5 bis 15%ige Lösung verwendet. Vorzugsweise wird mit N-Methyl-Morpholin-N-Oxid (NMMNO) als Aminoxid gearbeitet.

15       Als Fällmedien mit gegenüber zumindest dem letzten Fällungsbad verlangsamter Koagulation sind grundsätzlich alle aminoxidlösenden Substanzen geeignet, gegebenenfalls auch als Mischungen und mit weiteren Zusätzen. Relativ langsam wirkende Fällmittel für die  
20       in Aminoxid gelöste Cellulose und damit für das erste Fällmedium geeignet, sind insbesondere Alkohole sowie Alkanole als auch höherwertige, vorzugsweise aliphatische Alkohole, Ketone, Carbonsäuren, Amine und andere Stickstoffverbindungen, Elektrolytlösungen sowie  
25       Mischungen aus diesen vorstehend genannten Verbindungen. Bevorzugt sind jedoch Alkanole, wie Butanol, Pentanol, Hexanol und weitere höhermolekulare Alkohole oder deren Mischungen. Für das letzte Fällmedium, das wesentlich die Struktur im Inneren des Formkörpers bestimmt, wird vorzugsweise Wasser bzw. eine  
30       wäßrige Aminoxidlösung verwendet.

35       Das Verfahren ist grundsätzlich mit mehreren der vorstehend beschriebenen Fällmedien durchführbar, wobei jedoch immer vorausgesetzt ist, daß zumindest die ersten Fällmedien gegenüber dem letzten Fällmedium

eine verlangsamte Koagulation aufweisen, so daß die vorstehend beschriebenen Formkörper resultieren.

5 In Versuchen hat es sich gezeigt, daß es ausreichend ist, wenn mit zwei Fällmedien gearbeitet wird.

10 Ist die Dichte des Lösungsmittels des ersten Fällmediums niedriger als die Dichte des zweiten Fällmediums und sind beide Fällmedien nicht oder nur sehr wenig miteinander mischbar, so kann erfindungsgemäß so vorgegangen werden, daß beide Fällmedien in einem Behälter übereinandergeschichtet werden. Dies gilt z.B. für Alkanole mit wachsendem Molekulargewicht ab Hexanol oder einer Mischung derselben als erstes  
15 Fällmedium und Wasser bzw. einer wäßrigen Aminoxidlösung als zweites Fällmedium. Auf diese Weise kann die Verweildauer im ersten Fällmedium sehr einfach durch die Abzugsgeschwindigkeit und die Schichtdicke des oberen Fällmediums eingestellt werden. Erfindungsgemäß kann somit durch die Wahl des Lösungsmittels im  
20 ersten Fällmedium die Struktur des äußeren Teils des Formkörpers und durch das Lösungsmittel im letzten Fällmedium die Struktur des inneren Bereichs beeinflußt werden, während die Dicke des äußeren Bereichs durch die Verweilzeit im ersten Fällmedium bestimmt  
25 ist. Dies ermöglicht eine weitgehende Variation der physikalischen Eigenschaften von mittels des Aminoxidverfahrens hergestellten cellulosischen Formkörpern.

30 Die Erfindung betrifft weiterhin Cellulosefasern mit einer Kern-Mantel-Struktur (Anspruch 14). Diese Fasern sind dadurch ausgezeichnet, daß die Struktur der Cellulose in der Nähe der Faseroberfläche (Mantel)  
35 sich von der Struktur im Inneren der Faser (Kern)

unterscheidet und die Fasern somit eine reduzierte Fibrillierneigung aufweisen. Die erfindungsgemäßen Fasern weisen im Kernbereich eine wesentlich höher geordnete Struktur als im Mantelbereich auf. Dies führt dazu, daß die Cellulosebereiche im Kern der Fasern eine hohe Festigkeit und einen hohen Anfangsmodul aufweisen, während die Mantelbereiche bei geringerer Festigkeit und geringerem Anfangsmodul eine hohe Flexibilität und geringe Sprödigkeit besitzen. Der hochfeste Kern der Faser gewährleistet somit eine hohe Festigkeit, während der flexible Mantel die Bruchneigung und Sprödigkeit der Fasern erniedrigt und für gute Flexibilität sorgt. Die erfindungsgemäßen Fasern weisen dabei eine Reißfestigkeit im trockenen Zustand von 15 bis 50 cN/tex und im nassen Zustand von 10 bis 30 cN/tex auf. Der Anfangsmodul liegt im Bereich von 1.000 bis 2.500 cN/tex (trocken) bzw. 60 bis 300 cN/tex (naß). Die Beständigkeit im Wasserstrahl bei Vorbelastung in Höhe von 80% der Naßreißfestigkeit ist größer als 6.000 s.

Diese Cellulosefasern können bevorzugt mit einem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch besonders vorteilhaft zur Herstellung von Membranen, insbesondere von Hohlfasermembranen geeignet. Bei der Herstellung von Hohlfasern wird eine Hohlfaserspinndüse eingesetzt, durch die die Spinnlösung und ein inertes Fluid zur Ausbildung des inneren Hohlraumes extrudiert werden.

Erfindungsgemäße Hohlfasern zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Wand Bereiche mit unterschiedlicher Fe-

stigkeit und unterschiedlichem Anfangsmodul aufweist. Der innere Bereich der Wand weist eine hohe übermolekulare Ordnung in Form von kleinen, feindispersen Poren auf. Der äußere Wandbereich weist eine geringe übermolekulare Ordnung mit gegenüber dem inneren Bereich größeren heterogenen Hohlräumen auf.

Der äußere Wandbereich der erfindungsgemäßen Hohlfasern übernimmt eine stützende Funktion und dessen größere Poren bewirken einen guten Durchsatz. Die eigentliche Trennwirkung wird von dem inneren, feinporigen Bereich übernommen. Eine derartige Membran gewährleistet in vorteilhafter Weise eine Steigerung der Permeabilität ohne Verlust der eigentlichen Trennwirkung.

Auch erfindungsgemäße Flachmembranen bieten diesen Vorteil. Bei diesen ist der Bereich mit feindispersen Poren nicht ringförmig, sondern eben ausgebildet und ist außen von ebenfalls ebenen Bereichen mit größeren heterogenen Hohlräumen umgeben, die die Funktion einer Stüttschicht haben. Auch hier wird die Trennung durch den feinporigen Bereich bewirkt, und aufgrund dessen vergleichsweise geringen Dicke resultiert eine hohe Permeabilitätsrate der Membran.

Weitere Einzelheiten und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Schilderung der Ausführungsbeispiele sowie anhand der Figuren. Es zeigen:

Fig. 1 eine elektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme des Faserquerschnitts (Ausschnitt) einer in Wasser gefällten Cellulosefaser aus Aminoxidlösung;

- Fig. 2 eine TEM-Aufnahme des Faserquerschnitts (Ausschnitt) einer in Hexanol gefällten Cellulosefaser aus Aminoxidlösung, und
- Fig. 3 eine TEM-Aufnahme des Faserquerschnitts (Ausschnitt) einer in Hexanol/Wasser gefällten Cellulosefaser aus Aminoxidlösung.
- Fig. 4 eine TEM-Aufnahme bei 32.500-facher Vergrößerung des Querschnittes im Außenwandbereich einer in Hexanol/Wasser gefällten Cellulosehohlfaser aus Aminoxidlösung.

### Beispiel 1

(1. Vergleichsbeispiel nach dem Stand der Technik)

Eine Spinnlösung von 9% Cellulose in NMMNO-Monohydrat mit 0,1 Masse-% bezogen auf Cellulose Propylgallat als Stabilisierungsmittel wurde in einem Laborextruder mit einer 60-Loch-Düse bei einer Temperatur von 90°C versponnen, wobei als Fällmedium eine 10%-ige Lösung von NMMNO in Wasser verwendet wurde. Die Faser besitzt die folgenden Parameter:

Titer:		11,8 tex
Reißfestigkeit,	trocken:	33,9 cN/tex
	naß:	24,3 cN/tex
Reißdehnung,	trocken:	8,7 %
	naß:	10,4 %
Anfangsmodul,	trocken:	2078 cN/tex
	naß:	308 cN/tex

Beständigkeit im Wasserstrahl bei Vorbelastung in Höhe von 80% der Naßreißkraft: 55 s

Die TEM-Aufnahme des Faserquerschnitts (Figur 1) zeigt eine Fällungsstruktur mit hoher übermolekularer Ordnung und feindispers verteilten Poren.

**Beispiel 2**

(2. Vergleichsbeispiel nach dem Stand der Technik)

Wie Beispiel 1, wobei als Fällmedium Hexanol verwendet wurde.

5

Titer:		13,7 tex
Reißfestigkeit,	trocken:	11,7 cN/tex
	naß:	3,2 cN/tex
Reißdehnung,	trocken:	8,5 %
10	naß:	32,6 %
Anfangsmodul,	trocken:	800 cN/tex
	naß:	45 cN/tex

15

Beständigkeit im Wasserstrahl bei Vorbelastung in  
Höhe von 80% der Naßreißkraft: 8350 s

20

Die TEM-Aufnahme des Faserquerschnitts (Figur 2)  
zeigt eine Fällungsstruktur mit geringer übermoleku-  
larer Ordnung und großen heterogenen Hohlräumen.

**Beispiel 3**

Wie Beispiel 1, wobei als Fällmedium eine 10%-ige Lö-  
sung von NMMNO in Wasser, über der eine 100 mm dicke  
Schicht von Hexanol angeordnet war, verwendet wurde.

25

Titer:		12,4 tex
Reißfestigkeit,	trocken:	24,3 cN/tex
	naß:	13,2 cN/tex
Reißdehnung,	trocken:	12,5 %
30	naß:	40,1 %
Anfangsmodul,	trocken:	1530 cN/tex
	naß:	120 cN/tex

35

Beständigkeit im Wasserstrahl bei Vorbelastung in  
Höhe von 80 % der Naßreißkraft: 8140 s

Die TEM-Aufnahme des Faserquerschnitts (Figur 3) zeigt eine Kern-Mantel-Struktur: im Randbereich 2 geringe Übermolekulare Ordnung mit großen heterogenen Hohlräumen und im Kern 1 hohe Übermolekulare Ordnung mit kleinen feindispers verteilten Poren.

#### Beispiel 4

Wie Beispiel 3, wobei anstelle von Hexanol in der oberen Schicht des Fällmediums eine Mischung aus 90% Hexanol und 10% Isopropanol verwendet wurde.

	Titer:		11,8 tex
	Reißfestigkeit,	trocken:	26,4 cN/tex
		naß:	15,3 cN/tex
15	Reißdehnung,	trocken:	14,8 %
		naß:	45,3 %
	Anfangsmodul,	trocken:	1410 cN/tex
		naß:	95 cN/tex

Beständigkeit im Wasserstrahl bei Vorbelastung in Höhe von 80 % der Naßreißkraft: 6320 s.

#### Beispiel 5

(Vergleichsbeispiel)

Eine Spinnlösung von 12% Cellulose in ca. 76% NMMNO und 12% Wasser mit 0,1 Masse%, bezogen auf Cellulose Propylgallat als Stabilisator, wurde bei einer Düsentemperatur von 120 °C zu einer Hohlaser versponnen, wobei als Fällmedium Wasser eingesetzt wurde. Nach dem Waschen wurden die Hohlfasern mit einer Avivage aus 20% Glycerin und 80% Wasser behandelt und anschließend getrocknet. Die Hohlaser weist eine Ultrafiltrationsrate für Wasser von 12 ml/m<sup>2</sup>h Torr auf.

**Beispiel 6**

Hohlfasern wurden - wie unter Beispiel 4 ausgeführt - hergestellt, wobei allerdings als Fällmedium Wasser, über dem eine 24 mm dicke Schicht von Hexanol angeordnet war, verwendet wurde. Die erfindungsgemäß hergestellte Hohlfaser weist eine Ultrafiltrationsrate für Wasser von 20 ml/m<sup>2</sup>h Torr auf.

**Beispiel 7**

Wie Beispiel 6, wobei als Fällmedium Wasser, über dem eine 60 mm dicke Schicht Hexanol angeordnet war, verwendet wurde. Die erfindungsgemäß hergestellte Hohlfaser weist eine Ultrafiltrationsrate für Wasser von 22 ml/m<sup>2</sup>h Torr auf.

Die TEM-Aufnahme des Querschnittes (Figur 4) zeigt von der Innenwand her nach außen eine gleichmäßige kompakte Porenstruktur. Im Bereich der letzten drei Mikrometer an der Außenwand findet man ein System sehr großer Poren, das nach außen hin mit einer Haut abgeschlossen ist.

Diese Beispiele zeigen, daß die erfindungsgemäß hergestellten Hohlfasern (Beispiele 6 und 7) eine deutlich erhöhte Flußrate für Wasser im Vergleich zu einer Hohlfaser aufweisen, bei deren Herstellung nur Wasser als Fällmedium (Beispiel 5) eingesetzt wurde. Die erfindungsgemäß hergestellten Hohlfasern zeichnen sich somit vorteilhaft durch eine gesteigerte Permeabilität aus.



**Patentansprüche**

- 5           1.    Verfahren zur Herstellung von cellulosischen  
              Formkörpern, in dem eine Lösung enthaltend in  
              Aminoxiden gelöste Cellulose in einer Düse ge-  
              formt wird, und die geformte Lösung nach einer  
10           Luftstrecke in ein Fällmedium geführt wird,  
              dadurch     g e k e n n z e i c h n e t , daß  
              die geformte Lösung nacheinander durch minde-  
              stens zwei Fällmedien geführt wird, wobei die  
              Fällmedien so ausgewählt werden, daß zumindest  
15           im ersten Fällmedium eine langsamere Koagulation  
              der Cellulose gegenüber dem letzten Fällmedium  
              erfolgt.
2.    Verfahren nach Anspruch 1,  
              dadurch gekennzeichnet, daß die Verweildauer in  
20           den Fällmedien mit gegenüber dem letzten Fäll-  
              medium verlangsamter Koagulation so ausgewählt  
              wird, daß nur die äußere Schicht des im Entste-  
              hen begriffenen Formkörpers koaguliert.
- 25           3.    Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
              dadurch gekennzeichnet, daß für die Fällmedien  
              mit gegenüber dem letzten Fällmedium verlangsam-  
              ter Koagulation ein Lösungsmittel für Aminoxide  
              eingesetzt wird.
- 30           4.    Verfahren nach Anspruch 3,  
              dadurch gekennzeichnet, daß Lösungsmittel, aus-  
              gewählt aus Alkanolen, wie Hexanol oder Heptanol  
              oder Octanol, höherwertigen Alkoholen, wie Pro-  
35           pandiol, Butandiol oder Glycerin, Carbonsäuren,

Aminen oder anderen Stickstoffverbindungen, Elektolytlösungen oder Mischungen davon, eingesetzt werden.

- 5        5.    Verfahren nach Anspruch 4,  
          dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel  
          mit Wasser nicht oder nur sehr gering mischbare  
          Alkanole eingesetzt werden.
- 10       6.    Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1  
          bis 5,  
          dadurch gekennzeichnet, daß zumindest als letz-  
          tes Fällmedium ein Fällmedium, das Wasser oder  
          eine wäßrige Aminoxidlösung enthält, eingesetzt  
15        wird.
7.    Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1  
          bis 6,  
          dadurch gekennzeichnet, daß als Aminoxid N-Me-  
20        thyl-Morpholin-N-Oxid (NMMNO) eingesetzt wird.
8.    Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1  
          bis 7,  
          dadurch gekennzeichnet, daß mit zwei Fällmedien  
25        gearbeitet wird.
9.    Verfahren nach Anspruch 8,  
          dadurch gekennzeichnet, daß ein in Wasser unlös-  
          liches oder nur sehr gering lösliches erstes  
30        Fällmedium über dem zweiten wäßrigen Fällmedium  
          geschichtet wird.
10.    Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,  
          dadurch gekennzeichnet, daß durch Änderung der

Schichthöhe des ersten Fällmediums die Verweildauer des Formkörpers im ersten Fällmedium eingestellt wird.

- 5        11. Cellolusischer Formkörper, hergestellt durch  
Formen einer Lösung enthaltend in Aminoxiden  
gelöste Cellulose,  
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß  
10        der cellulosische Formkörper, auf seinen Querschnitt bezogen, einen inneren Bereich mit höherer Festigkeit und höherem Anfangsmodul aufweist als ein den inneren Bereich umgebender äußerer Bereich.
- 15        12. Cellulosischer Formkörper nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet, daß der innere Bereich eine hohe übermolekulare Ordnung in Form von kleinen feindispersen Poren und der äußere Bereich eine geringe übermolekulare Ordnung mit  
20        gegenüber dem inneren Bereich größeren heterogenen Hohlräumen aufweist.
- 25        13. Cellulosischer Formkörper nach Anspruch 11 oder 12,  
dadurch gekennzeichnet, daß dieser eine Faser, ein Film, eine Membran in Form von Flachmembran und Hohlfasermembran ist.
- 30        14. Cellulosefaser nach Anspruch 13,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kern-Mantel-Struktur aufweist.

- 5      15. Cellulosefaser nach Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Anfangsmodul der  
trockenen Faser im Bereich von 1.000 bis 2.500  
cN/tex und der nassen Faser im Bereich von 60  
bis 300 cN/tex liegt.

Fig. 1

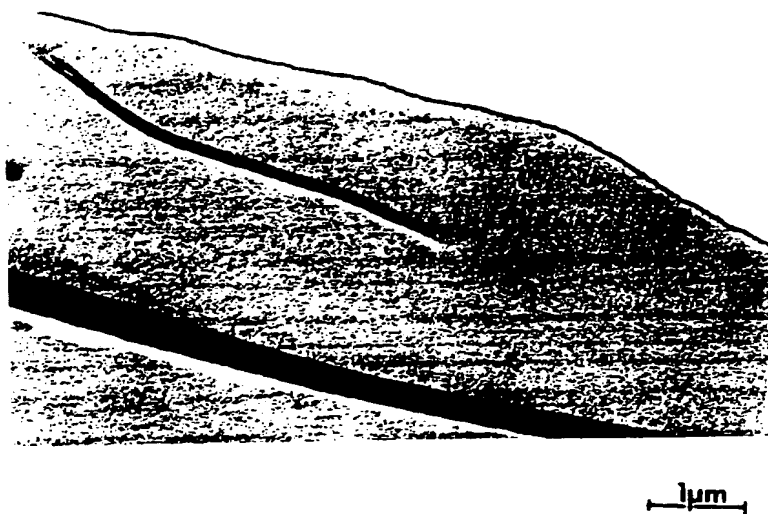


Fig. 2



20  $\mu$ m

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Fig. 3



2 μm

Fig. 4



1  $\mu\text{m}$

ERSATZBLATT (REGEL 26)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No

PCT/DE 95/01864

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 D01F2/00 C08J5/18 D01D5/24 //C08L1:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D01F C08J D01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD,A,134 448 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 28 February 1979 see the whole document ---	1-15
A	FIBRE CHEMISTRY, vol. 20, no. 1, September 1988 pages 38-39, V V ROMANOV ET AL 'MORPHOLOGICAL FEATURES OF THE STRUCTURE OF FIBRES PREPARED FROM SOLUTIONS OF CELLULOSE IN METHYLMORPHOLINE OXIDE' see the whole document -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 1996

Date of mailing of the international search report

26.04.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Patent Application No

PCT/DE 95/01864

Patent document  
cited in search report

Publication  
date

Patent family  
member(s)

Publication  
date

DD-A-134448

NONE

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT T

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 95/01864

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 D01F2/00 C08J5/18 D01D5/24 //C08L1:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 D01F C08J D01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD,A,134 448 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 28.Februar 1979 siehe das ganze Dokument ---	1-15
A	FIBRE CHEMISTRY, Bd. 20, Nr. 1, September 1988 Seiten 38-39, V V ROMANOV ET AL 'MORPHOLOGICAL FEATURES OF THE STRUCTURE OF FIBRES PREPARED FROM SOLUTIONS OF CELLULOSE IN METHYLMORPHOLINE OXIDE' siehe das ganze Dokument -----	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. April 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26-04-1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: ☐ zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/01864

Im Recherchenbericht  
angeführtes Patentdokument

Datum der  
Veröffentlichung

Mitglied(er) der  
Patentfamilie

Datum der  
Veröffentlichung

DD-A-134448

KEINE